

DENTAL MATERIAL COMPOSITION

Patent Number: JP7330532
Publication date: 1995-12-19
Inventor(s): KOMA HIROKI; others: 01
Applicant(s):: SHIKEN:KK
Requested Patent: ☐ JP7330532
Application Number: JP19940148470 19940606
Priority Number(s):
IPC Classification: A61K6/00 ; A61K6/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a dental material composition containing a specified antimicrobial agent, reduced in toxicity, exhibiting an excellent antimicrobial activity over a long time and useful for a denture or an artificial denture base.

CONSTITUTION: This dental material composition is obtained by using and admixing an antimicrobial agent composed of silver zirconium phosphate as a silver-substituted inorganic ion-exchanger which is a silver ion-containing inorganic ion-exchanger and molding the resultant mixture. The amount of added silver zirconium phosphate is $\geq 0.5\text{wt.}\%$, preferably 1 to 2wt.% based on the raw material. Because of the above-mentioned silver zirconium phosphate used as the antimicrobial agent, an excellent anti-microbial activity is exhibited and the silver ions are firmly held by the inorganic ion-exchanger. Accordingly, elution of the silver ions can be effectively prevented and discoloration, etc., of a denture or an artificial denture base respectively made of a plastic can be prevented. In addition, since the antimicrobial activity is not reduced even after a high-temperature heat treatment, there is no fear about reduction of the antimicrobial activity during the course of the heat treatment for molding a plastic.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TO
10/076361
02/14/02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-330532

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	6/00	D		
	6/08	H		

審査請求 有 請求項の数 1 F D (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願平6-148470
(22) 出願日	平成6年(1994)6月6日

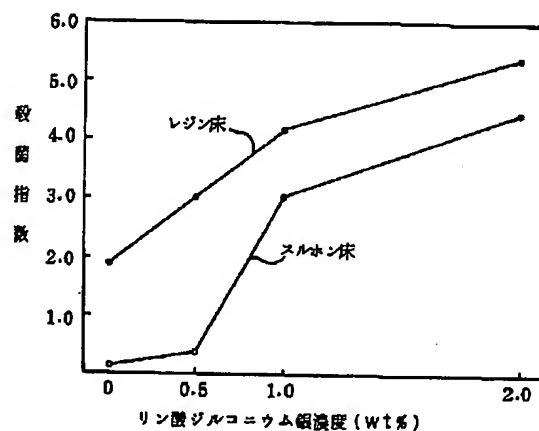
(71) 出願人	592239590 株式会社シケン 徳島県小松島市芝生町字西居屋敷55-1
(72) 発明者	高麗 寛紀 徳島県徳島市川内町富吉230番地の2
(72) 発明者	島 文男 徳島県小松島市芝生町字西居屋敷55番地の1
(74) 代理人	弁理士 豊栖 康弘

(54) 【発明の名称】 歯科材料組成物

(57) 【要約】

【目的】 人体に対する毒性を少なくすると共に、長期間に渡って優れた抗菌性のある歯科材料組成物を提供する。熱に安定で、変色等を有効に防止する。

【構成】 歯科材料組成物は、抗菌剤を混合して所定の形状に成形している。抗菌剤は、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌剤を混合して成形した歯科材料組成物において、抗菌剤に、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用することを特徴とする歯科材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、たとえば、人工歯や義歯床に使用されて抗菌剤を添加した歯科材料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチックを成形した義歯や義歯床は細菌が発生しやすい性質がある。吸湿性があるため細菌が繁殖しやすい環境となるからである。細菌の発生を防止すると共に口臭の発生を防止するために、プラスチックに抗菌剤を混合して成形した歯科材料組成物が開発されている。

【0003】 プラスチックに添加する抗菌剤として、クロロヘキシジン、塩酸クロロヘキシジン、N-アシルアミン酸誘導体、有機アルミニウム化合物、有機珪酸化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ホウ素化合物、タンニン、ソルビン酸、安息香酸ナトリウム等の有機化合物が開発されている。しかしながら、これ等の抗菌剤は有機物であるために、耐熱性に欠ける欠点がある。

【0004】 この有機抗菌剤の欠点を解消する抗菌剤のために、銀、銅、亜鉛等の金属イオンを含む無機の抗菌剤を使用した歯科材料組成物が開発されている（特開平1-238508号公報）。この公報に記載される歯科材料組成物は、抗菌剤として、ゼオライト、フッ石郡、活性アルミナ、シリカ等に金属イオンを含有させている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 この公報に記載される歯科材料組成物は、金属イオンを、ゼオライト等の無機物質に吸着、または担持させて抗菌剤とし、これを義歯や床を成形するプラスチックに混合して成形しているので熱的に安定して優れた抗菌作用を有する特長がある。しかしながら、この公報に記載される歯科材料組成物は、無機物質に含有される金属イオンが経時的に溶出する欠点がある。歯科材料組成物に添加される理想的な抗菌剤は、溶出量を皆無にするものである。金属イオンが溶出すると、経時的に抗菌作用が低下するばかりでなく、歯科材料組成物の使用者に毒性の悪害を与えるからである。また、金属イオンが溶出すると、プラスチック製の義歯や床を変色させる欠点もある。

【0006】 本発明は、従来の歯科材料組成物が有するこれ等の欠点を解決することを目的に開発されたもので、本発明の重要な目的は、人体に対する毒性を少なくすると共に、長期間に渡って優れた抗菌性のある歯科材料組成物を提供することにある。また本発明の他の重要な目的は、熱に対して安定で、変色等を有効に防止できる歯

科材料組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の歯科材料組成物は抗菌剤を混合して成形したもので、抗菌剤に、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用することを特徴としている。

【0008】 リン酸ジルコニウム銀の添加量は、たとえば、原料に対して0.5重量%以上、好ましくは、原料に対して0.5~5重量%、さらに好ましくは1~2重量%の範囲に調整される。原料に対するリン酸ジルコニウム銀の添加量が少な過ぎると、十分な抗菌作用が期待できない。銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀は、1~2重量%の添加で十分な抗菌作用があるので、これ以上添加すると抗菌剤のコストが高くなる。

【0009】

【作用】 本発明の歯科材料組成物は、抗菌剤として、銀イオンを無機イオン交換体に保持させる銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用する。この抗菌剤は、従来の歯科材料組成物のように、銀イオンを無機物質に吸着させたり、担持させたものでない。銀イオンは、無機イオン交換体に保持されて極めて強固に保持されて溶出することがない。このため、本発明の歯科材料組成物は、優れた抗菌性を長期間保持することができ、また、人体に毒性のある金属イオンの溶出を防止して安全に使用できる。さらにまた、完全に重合しないモノマーが表面移行するプラスチックに使用しても、モノマーと一緒に表面移行することもなく、安全に使用できる。

【0010】

【実施例】 以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための歯科材料組成物を例示するものであって、本発明は歯科材料組成物を下記のものに特定しない。

【0011】 【実施例1】 下記の工程でアクリルレジン床を成形する。

(1) ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、抗菌剤と過酸化ベンゾイルと顔料とを添加して混合する。抗菌剤には、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用する。このリン酸ジルコニウム銀は、平均粒径が0.5 μ m、比重が3.0g/cm³、かさ比重が0.25である、東亜合成化学工業株式会社の銀置換無機イオン交換体である「ノバロン（登録商標）」を使用する。過酸化ベンゾイルの添加量は0.5重量%とする。顔料はレジン床が所定の色に着色できる量に調整する。

【0012】 抗菌剤に使用する銀置換無機イオン交換体

であるリン酸ジルコニウム銀は、急性毒性試験において、マウスの経口投与試験で、LD₅₀値が、投与最大量である2000mg以上である。また、変異原性試験において、変異原性は認められなかった。さらに、皮膚一次刺激試験においては、ウサギの皮膚への一次刺激試験において皮膚刺激性が認められなかった。

【0013】(2) ポリマー粉末にモノマー液を添加して混合する。モノマー液は、エチレングリコールジメタクリレートと3重量%と、極微量のハイドロキノンを含む。モノマー液とポリマー粉末の混合比は、ポリマー粉末100gに対して、モノマー液を50ccの割合とする。

【0014】抗菌剤の添加量は、ポリマー粉末に対して2重量%とする。モノマー液とポリマー粉末の混合物を成形型に入れて加圧し、70℃で1時間、さらに100℃で1時間加熱して重合反応させて硬化させる。

【0015】【実施例2】抗菌剤の添加量を、2重量%から1重量%とする以外実施例1と同様にしてアクリルレジン床を製作する。

【0016】【実施例3】抗菌剤の添加量を、2重量%から0.5重量%とする以外実施例1と同様にしてアクリルレジン床を製作する。

【0017】【実施例4】プラスチックに対して2重量%の抗菌剤を添加して、ポリカーボネート製のスルホン床を製作する。抗菌剤には銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀（東亜合成化学工業株式会社製の銀置換無機イオン交換体である「ノバロン」）を使用する。

【0018】【実施例5】抗菌剤の添加量を1重量%とする以外、実施例4と同様にしてポリカーボネート製の*

*スルホン床を製作する。

【0019】【実施例6】抗菌剤の添加量を0.5重量%とする以外、実施例4と同様にしてポリカーボネート製のスルホン床を製作する。

【0020】以上の実施例で製作したアクリルレジン床とポリカーボネート製のスルホン床の抗菌作用は下記のように優れたものであった。抗菌作用の試験は下記の条件で行った。

【0021】実施例1及び2のレジン床と、実施例4及び5のスルホン床において、供与菌を下記の(1)~(7)として、抗菌作用をテストした。ただし、大腸菌に関しては、実施例3のレジン床と、実施例6のスルホン床においても実験した。

- (1) 緑膿菌 (表1、表8)
- (2) 肺炎桿菌 (表2、表9)
- (3) プロテウス菌 (表3、表10)
- (4) 枯草菌 (表4、表11)
- (5) 黄色ブドウ菌 (表5、表12)
- (6) 虫歯菌 (表6、表13)
- (7) 大腸菌 (表7、表14)

この試験は、実施例の各々のサンプルに上記の6種類の菌を与え、それぞれ

- ① 37℃で1時間振とう培養 (表1~表7)
- ② 37℃で18時間振とう培養を行い (表8~表14)

37℃のインキュベーター内でコロニーを発生させ、生菌数をカウントした。

【0022】

【表1】

【試験した菌……緑膿菌、初期菌数…… 4.6×10^6 個/ml】

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1：レジン床	2重量%	0
実施例2：レジン床	1重量%	4.3×10^4
実施例4：スルホン床	2重量%	1.8×10^5
実施例5：スルホン床	1重量%	3.9×10^5

【0023】

【表2】

〔試験した菌……肺炎桿菌、初期菌数…… 4.2×10^5 個/ml〕

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	4.7×10^4
実施例2: レジン床	1重量%	1.3×10^5
実施例4: スルホン床	2重量%	9.7×10^4
実施例5: スルホン床	1重量%	8.7×10^5

【0024】

* * 〔表3〕

〔試験した菌……プロテウス菌、初期菌数…… 1.8×10^5 個/ml〕

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	1.8×10^3
実施例2: レジン床	1重量%	1.9×10^5
実施例4: スルホン床	2重量%	2.6×10^3
実施例5: スルホン床	1重量%	1.5×10^6

【0025】

※ ※ 〔表4〕

〔試験した菌……枯草菌、初期菌数…… 4.0×10^6 個/ml〕

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	1.0×10^5
実施例4: スルホン床	2重量%	7.0×10^5
実施例5: スルホン床	1重量%	1.2×10^4

【0026】

〔表5〕

〔試験した菌……黄色ブドウ菌、初期菌数…… 2.5×10^5 個/ml〕

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	1.0×10^5
実施例2: レジン床	1重量%	1.5×10^5
実施例4: スルホン床	2重量%	5.8×10^4
実施例5: スルホン床	1重量%	7.8×10^4

〔0027〕

* * 〔表6〕

〔試験した菌……虫歯菌、初期菌数…… 1.9×10^5 個/ml〕

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	8.0×10^3
実施例2: レジン床	1重量%	2.3×10^5
実施例4: スルホン床	2重量%	1.8×10^3
実施例5: スルホン床	1重量%	3.0×10^5

〔0028〕

※ ※ 〔表7〕

〔試験した菌……大腸菌、初期菌数…… 1.3×10^5 個/ml〕

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例3: レジン床	0.5重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0
実施例6: スルホン床	0.5重量%	0

〔0029〕

〔表8〕

[試験した菌……緑膿菌、初期菌数…… 1.1×10^6 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	1.1×10^4
実施例4: スルホン床	2重量%	1.3×10^3
実施例5: スルホン床	1重量%	1.8×10^4

[0030]

* * [表9]

[試験した菌……肺炎桿菌、初期菌数…… 2.6×10^5 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0

[0031]

※ ※ [表10]

[試験した菌……プロテウス菌、初期菌数…… 7.7×10^5 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	1.0×10^3
実施例4: スルホン床	2重量%	7.8×10^3
実施例5: スルホン床	1重量%	3.2×10^4

[0032]

[表11]

[試験した菌……枯草菌、初期菌数…… 8.7×10^5 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0

[0033]

* * [表12]

[試験した菌……黄色ブドウ菌、初期菌数…… 4.6×10^5 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0

[0034]

※ ※ [表13]

[試験した菌……虫歯菌、初期菌数…… 1.4×10^6 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	1.0×10^3
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	1.0×10^3

[0035]

[表14]

〔試験した菌……大腸菌、初期菌数…… 1.3×10^6 個/ml〕

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例3: レジン床	0.5重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0
実施例6: スルホン床	0.5重量%	0

【0036】これ等の表に示すように、レジン床もスメホン床も、銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を添加すると、菌が極減した。

【0037】さらに、図2～図4は、レジン床とスメホン床の殺菌指数を示すグラフである。図2は、(a)緑膿菌(実線)と、(b)肺炎桿菌(破線)の殺菌指数を示す。図3は、(c)プロテウス菌(実線)と、(d)枯草菌(破線)の殺菌指数を示す。図4は、(e)黄色ブドウ菌(実線)と、(f)虫歯菌(破線)の殺菌指数を示す。

【0038】これ等の図に示すグラフは、銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀の添加量を1重量%にすると極めて優れた抗菌作用を実現することを明示する。

【0039】さらに、表15～表29は、大腸菌と、黄色ブドウ菌と、虫歯菌を、下記の(1)～(5)の物質と共存させたときの抗菌作用を示す表である。ただし、共存物

質の濃度は、0%、0.05%、0.1%、0.2%とした。

【0040】(1) NaCl……………表15
～表17

(2) マルトース……………表18～表20

(3) グルコース……………表21～表23

(4) アルブミン(BSA) ……表24～表26

(5) ムチン……………表27～表29

【0041】この試験は前記の表と同じように、実施例の各々のサンプルに、共存物質を加えた上記の3種類の菌を与え、それぞれ37℃で1時間振とう培養を行い、37℃のインキュベーター内でコロニーを発生させ、生菌数をカウントした。

【0042】

〔表15〕

[試験した菌…大腸菌]

NaCl濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生菌数 (個/ml)			
初発菌数		4.9×10^5	1.7×10^7	1.1×10^7	1.2×10^7
Sampleなし		2.6×10^5	7.1×10^5	5.7×10^5	1.1×10^7
床	リ酸ジエタム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	4.7×10^5	4.2×10^5	2.7×10^5	3.0×10^5
	実施例2…1%	3.6×10^5	1.3×10^5	1.8×10^5	2.5×10^5
	比較例……0%	1.6×10^5	1.9×10^5	2.4×10^5	3.9×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	6.8×10^5	1.2×10^6
	比較例……0%	2.3×10^5	2.0×10^5	2.8×10^5	4.0×10^5

[0043]

* * [表16]

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

NaCl濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生菌数 (個/ml)			
初発菌数		1.0×10^5	1.1×10^5	9.8×10^5	1.1×10^5
Sampleなし		9.5×10^4	9.7×10^4	1.4×10^5	5.8×10^5
床	リ酸ジエタム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	7.0×10^3
	実施例2…1%	0	0	4.6×10^4	8.6×10^4
	比較例……0%	7.2×10^4	8.1×10^4	1.1×10^5	1.6×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	8.5×10^4	8.8×10^4	9.5×10^4	1.2×10^5

[0044]

50 [表17]

[試験した菌…虫歯菌]

NaCl濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生菌数 (個/ml)			
初発菌数		1.5×10^4	1.6×10^4	1.1×10^4	1.8×10^4
Sampleなし		8.9×10^4	2.1×10^5	7.5×10^4	7.7×10^4
床	リン酸ジルコニウム(%)				
レジ ン	実施例1…2%	0	0	0	2.2×10^3
	実施例2…1%	0	0	0	1.5×10^4
	比較例……0%	3.8×10^4	4.7×10^4	4.2×10^4	4.1×10^4
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	4.7×10^4	5.5×10^4	4.3×10^4	6.3×10^4

【0045】銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を2重量%添加したスルホン床は、NaClの濃度に関係なく高い抗菌効果があらわれたが、レジン床においてはNaClの濃度が高くなるにしたがって、

多少は抗菌効果が低下する傾向があらわれた。

【0046】

【表18】

[試験した菌…大腸菌]

マルトース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		9.2×10^3	2.1×10^4	2.1×10^4	2.0×10^4
Sampleなし		4.0×10^3	4.0×10^3	0	0
床	リ酸ジエタム(%)				
レ シ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	3.9×10^3	1.1×10^3	1.6×10^3	1.9×10^3
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	5.2×10^3	1.8×10^3	7.0×10^3	0

[0047]

* * 【表19】

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

マルトース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		8.4×10^3	1.8×10^3	1.0×10^3	7.5×10^3
Sampleなし		1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4	1.0×10^4
床	リ酸ジエタム(%)				
レ シ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	6.0×10^3	8.5×10^3	2.0×10^4	2.2×10^4
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	4.6×10^3	2.9×10^3	3.0×10^4	3.4×10^4

[0048]

50 【表20】

【試験した菌…虫歯菌】

マルトース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.3×10^5	1.3×10^5	1.6×10^5	1.0×10^5
Sampleなし		7.0×10^4	2.3×10^4	3.0×10^4	6.6×10^4
床	リン酸ジルコニウム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.0×10^5	1.4×10^5	2.7×10^4	1.5×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.7×10^5	7.2×10^5	4.3×10^4	9.7×10^4

【0049】銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を2重量%添加した全てのサンプルにおいて高い抗菌効果がみられ、マルトースの影響はほとんどな

かった。

【0050】

【表21】

[試験した菌…大腸菌]

グルコース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		4.7×10^5	4.5×10^5	4.8×10^5	4.7×10^5
Sampleなし		9.6×10^4	7.8×10^4	1.7×10^5	1.8×10^5
床	リン酸ジエタム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	1.6×10^4	8.5×10^3	9.4×10^3	1.6×10^4
	比較例……0%	8.1×10^4	6.2×10^4	1.5×10^5	1.6×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.8×10^4	2.1×10^5	3.8×10^5	4.0×10^5

[0051]

* * [表22]

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

グルコース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.3×10^5	1.3×10^5	1.5×10^5	1.4×10^5
Sampleなし		1.1×10^5	1.2×10^5	1.3×10^5	1.1×10^5
床	リン酸ジエタム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.1×10^5	1.1×10^5	1.3×10^5	1.7×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.3×10^5	1.4×10^5	1.3×10^5	1.2×10^5

[0052]

50 [表23]

[試験した菌…虫歯菌]

グルコース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.4×10^5	1.6×10^5	1.5×10^5	1.7×10^5
Sampleなし		2.4×10^4	2.9×10^4	2.6×10^4	7.9×10^4
床	リン酸ジエチル(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	7.1×10^4	9.2×10^4	9.6×10^4	1.0×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	6.3×10^4	8.5×10^4	6.7×10^4	1.1×10^5

【0053】グルコースにおいてもマルトースとよく似た結果となり、グルコースの殺菌効果にあまり影響がなかった。

【0054】
【表24】

[試験した菌…大腸菌]

アルブミン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.1×10^7	1.2×10^7	1.4×10^7	3.0×10^8
Sampleなし		5.2×10^8	1.8×10^8	1.7×10^8	2.8×10^8
床	リン酸ジエチル(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	2.3×10^8	3.3×10^8	3.5×10^8
	実施例2…1%	1.4×10^8	1.0×10^8	8.3×10^8	2.9×10^8
	比較例……0%	6.2×10^8	9.5×10^8	7.1×10^8	1.8×10^8
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.6×10^8	1.5×10^8	1.3×10^8	4.8×10^8

[0055]

* * [表25]

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

アルブミン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		3.2×10^8	2.4×10^8	2.1×10^8	2.3×10^8
Sampleなし		2.0×10^8	2.0×10^8	2.0×10^8	2.1×10^8
床	リン酸ジエチル(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.6×10^8	9.0×10^8	6.0×10^8	8.0×10^8
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.5×10^8	5.0×10^8	4.0×10^8	4.0×10^8

[0056]

50 [表26]

[試験した菌…虫歯菌]

アルブミン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.5×10^4	1.7×10^4	1.4×10^4	1.5×10^4
Sampleなし		5.7×10^4	7.5×10^4	9.2×10^4	1.0×10^5
床	リン酸ジメチル(%)				
レジ	実施例1…2%	0	0	5.0×10^3	8.0×10^3
	実施例2…1%	3.0×10^3	4.0×10^3	9.0×10^3	1.5×10^4
	比較例……0%	6.8×10^3	7.9×10^3	1.0×10^4	1.9×10^4
スルホン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	5.2×10^3	6.3×10^3	9.6×10^3	1.2×10^4

レジ床でもスルホン床のサンプルにおいても、あまり
大きな殺菌効果の低下は見られなかった。

【0057】

【表27】

[試験した菌…大腸菌]

ムチン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.8×10^5	1.1×10^5	1.6×10^5	1.4×10^5
Sampleなし		1.7×10^5	1.3×10^5	1.5×10^5	1.7×10^5
床	リノ酸ジエタム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	7.2×10^5	8.5×10^5	2.9×10^4
	実施例2…1%	0	1.3×10^4	2.0×10^4	4.0×10^4
	比較例……0%	3.2×10^5	2.8×10^5	3.0×10^5	3.9×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	1.0×10^5
	実施例5…1%	0	1.1×10^5	1.5×10^5	2.8×10^5
	比較例……0%	3.0×10^4	5.7×10^4	6.8×10^4	9.2×10^4

[0058]

* * [表28]

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

ムチン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		8.1×10^5	8.2×10^5	8.5×10^5	8.0×10^5
Sampleなし		6.3×10^5	7.3×10^5	8.4×10^5	9.4×10^5
床	リノ酸ジエタム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	6.8×10^5	9.6×10^5	1.2×10^4
	実施例2…1%	0	8.5×10^4	9.1×10^4	1.1×10^5
	比較例……0%	8.4×10^5	1.1×10^5	1.8×10^5	2.1×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	5.0×10^5	1.2×10^5	2.5×10^5
	実施例5…1%	0	1.0×10^5	4.2×10^5	7.6×10^5
	比較例……0%	2.8×10^4	8.5×10^5	2.0×10^4	2.1×10^4

[0059]

50 [表29]

[試験した菌…虫歯菌]

ムチン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.5×10^5	1.7×10^5	1.6×10^5	1.8×10^5
Sampleなし		1.1×10^5	1.4×10^5	1.5×10^5	1.6×10^5
床	リン酸ジルコニウム(%)				
レジ ン	実施例1…2%	0	0	1.0×10^5	2.8×10^5
	実施例2…1%	0	2.1×10^5	4.5×10^5	6.8×10^5
	比較例……0%	9.5×10^5	1.3×10^6	1.8×10^6	2.6×10^6
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	4.0×10^5	1.8×10^5
	実施例5…1%	0	0	1.6×10^5	2.3×10^5
	比較例……0%	6.3×10^5	8.2×10^5	1.3×10^6	2.2×10^6

レジン床ではムチン濃度が高くなるにしたがって、殺菌効果の低下がみられたが、スルホン床ではそれほど大きな低下はみられなかった。

【0060】以上の実施例は、義歯床の具体例を示すが、本発明は歯科材料組成物を義歯床に特定しない。歯科材料組成物には、たとえば、抗菌剤としてリン酸ジル

コニウム銀を添加したレジニンレー、レジン前装製造冠、レジンジャケット冠、レジン人工歯等にも利用できる。
【0061】レジニンレーは、例えば、下記のようにしてする。フィラーである72.5重量%のシリカに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、5重量%のトリエチレングリコールジメチルメタクリレートと、微量のハイドロキノンと、残部Bis-GMAとを混合してある仮重合状態のレジンに、抗菌剤として2重量%のリン酸

ジルコニウム銀を混合し、これを模型表面に盛り付けて加熱または紫外線を照射して重合、硬化させる。このようにして製作したレジニンレーは、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により人工床と同じように優れた抗菌作用がある。
【0062】レジン前装製造冠は、たとえば、下記のようにする。ホリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、2重量%のリン酸ジルコニウム銀と、少量の顔料とを添加し、ポリメチルメタクリレートを主成分とするモノマーを混和したものを、あらかじめニッケル、パラジウム、金、白金

等を鋳造成形した冠の表面に盛りつけ、加熱重合して硬化させる。このようにして製作したレジン前装製造冠は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0063】さらに、レジンジャケット冠は下記のように製作する。ホリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、2重量%のリン酸ジルコニウム銀と、少量の顔料とを添加し、ポリメチルメタクリレートを主成分とするモノマーを混和したものを、模型表面に圧接成形した金属箔の表面に盛りつけ、加熱重合して硬化させる。このようにして製作したレジンジャケット冠は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0064】さらにまた、下記のようにしてハードレジン人工歯を製作する。あらかじめ用意された歯の金型に、フィラーである72.5重量%のシリカに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、5重量%のトリエチレングリコールジメチルメタクリレートと、微量のハイドロキノンと、残部Bis-GMAとを混合してある仮重合状態のレジンに、抗菌剤として2重量%のリン酸ジルコニウム銀を混合し、紫外線で重合して成形する。このようにして製作したハードレジン人工歯は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0065】さらに、下記のようにしてレジン人工歯を

製作する。あらかじめ用意された歯の金型に、ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、2重量%のリン酸ジルコニウム銀と、少量の顔料とを添加し、ポリメチルメタクリレートを主成分とするモノマーを混和して仮重合状態のレジンに入れ、熱で重合して成形する。このようにして製作したレジン人工歯は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0066】さらに本発明の歯科材料組成物は、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を抗菌剤に使用するが、このリン酸ジルコニウム銀は1000℃まで安定しているので、1000℃以下で焼成して製造するセラミック製の歯科材料にも使用できる。

【0067】

【発明の効果】本発明の歯科材料組成物は、抗菌剤に、銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用するので、優れた抗菌作用に加えて、銀イオンを無機イオン交換体が強固に保持するので、銀イオンが溶出するのを効果的に防止できる特長がある。ちなみに、従来の歯科材料組成物に含有される銀イオンを含む銀ゼオ

ライトは、550℃にわずか1時間加熱して約20%も抗菌作用が低下するが、本発明の歯科材料組成物は、この条件でほとんど性能が低下しない優れた特性を示す。さらに、歯科材料組成物に添加される銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀は、約1000℃に加熱しても、抗菌作用が低下しないので、プラスチックを成形する加熱工程で抗菌作用が低下することがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジン床とスメルホン床の殺菌指数を示すグラフ

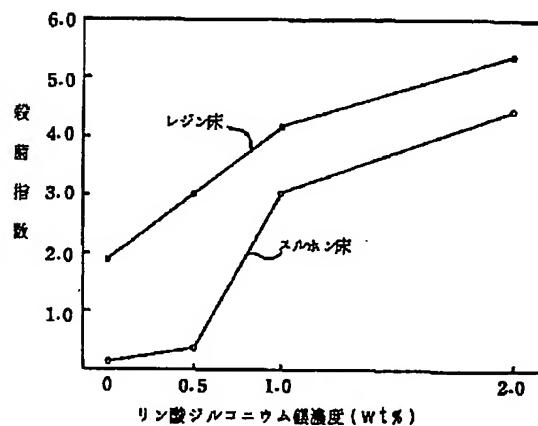
【図2】抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジン床とスメルホン床の緑膿菌（実線）と、肺炎桿菌（破線）に対する殺菌指数を示すグラフ

【図3】抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジン床とスメルホン床のプロテウス菌（実線）と、枯草菌（破線）に対する殺菌指数を示すグラフ

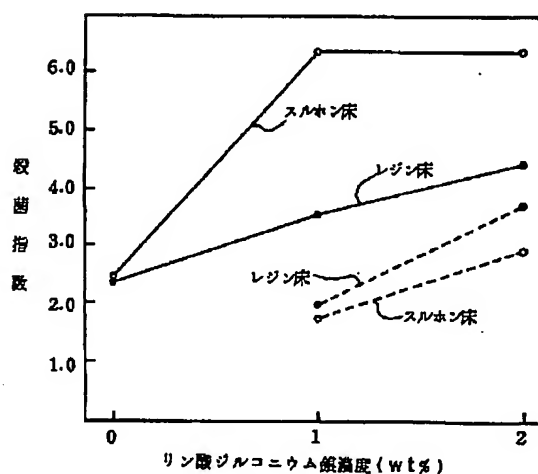
【図4】抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジン床とスメルホン床の黄色ブドウ菌（実線）と、虫歯菌（破線）に対する殺菌指数を示すグラフ

【符号の説明】

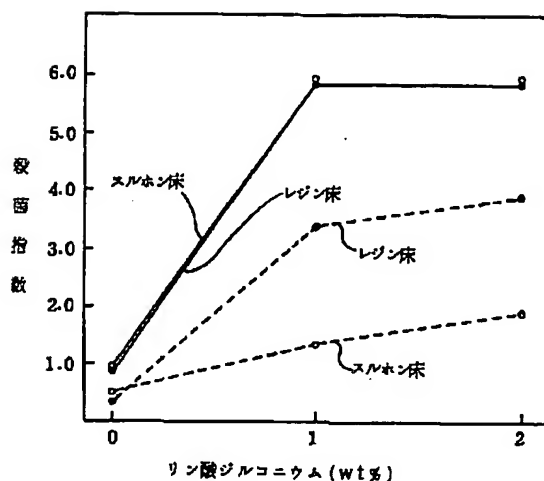
【図1】



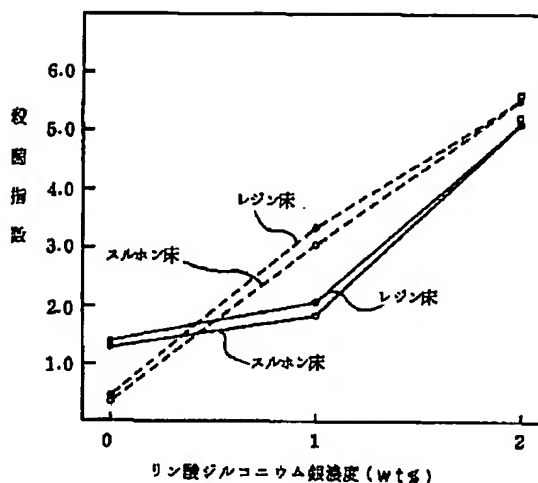
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成7年8月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】歯科材料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌剤を混合して成形した歯科材料組成物において、抗菌剤に、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用することを特徴とする歯科材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、たとえば、人工歯や義歯床に使用されて抗菌剤を添加した歯科材料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックを成形した義歯や義歯床は細菌が発生しやすい性質がある。吸湿性があるため細菌が繁殖しやすい環境となるからである。細菌の発生を防止すると共に口臭の発生を防止するために、プラスチックに抗菌剤を混合して成形した歯科材料組成物が開発されている。

【0003】プラスチックに添加する抗菌剤として、クロルヘキシジン、塩酸クロルヘキシジン、N-アシルアミン酸誘導体、有機アルミニウム化合物、有機珪酸化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ホウ素化合物、タンニン、ソルビン酸、安息香酸ナトリウム等の有機化合物

が開発されている。しかしながら、これ等の抗菌剤は有機物であるために、耐熱性に欠ける欠点がある。

【0004】この有機抗菌剤の欠点を解消する抗菌剤ために、銀、銅、亜鉛等の金属イオンを含む無機の抗菌剤を使用した歯科材料組成物が開発されている（特開平1-238508号公報）。この公報に記載される歯科材料組成物は、抗菌剤として、ゼオライト、フッ石郡、活性アルミナ、シリカ等に金属イオンを含有させている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この公報に記載される歯科材料組成物は、金属イオンを、ゼオライト等の無機物質に吸着、または担持させて抗菌剤とし、これを義歯や床を成形するプラスチックに混合して成形しているので熱的に安定して優れた抗菌作用を有する特長がある。しかしながら、この公報に記載される歯科材料組成物は、無機物質に含有される金属イオンが経時的に溶出する欠点がある。歯科材料組成物に添加される理想的な抗菌剤は、溶出量を皆無にするものである。金属イオンが溶出すると、経時的に抗菌作用が低下するばかりでなく、歯科材料組成物の使用者に毒性の悪害を与えるからである。また、金属イオンが溶出すると、プラスチック製の義歯や床を変色させる欠点もある。

【0006】本発明は、従来の歯科材料組成物が有するこれ等の欠点を解決することを目的に開発されたもので、本発明の重要な目的は、人体に対する毒性を少なくすると共に、長期間に渡って優れた抗菌性のある歯科材料組成物を提供するにある。また本発明の他の重要な目的は、熱に対して安定で、変色等を有効に防止できる歯科材料組成物を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の歯科材料組成物は抗菌剤を混合して成形したもので、抗菌剤に、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用することを特徴としている。

【0008】リン酸ジルコニウム銀の添加量は、たとえば、原料に対して0.5重量%以上、好ましくは、原料に対して0.5～5重量%、さらに好ましくは1～2重量%の範囲に調整される。原料に対するリン酸ジルコニウム銀の添加量が少な過ぎると、十分な抗菌作用が期待できない。銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀は、1～2重量%の添加で十分な抗菌作用があるので、これ以上添加すると抗菌剤のコストが高くなる。

【0009】

【作用】本発明の歯科材料組成物は、抗菌剤として、銀イオンを無機イオン交換体に保持させる銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用する。この抗菌剤は、従来の歯科材料組成物のように、銀イオンを無機物質に吸着させたり、担持させたものでない。銀イオンは、無機イオン交換体に保持されて極めて強固に保持されて溶出することがない。このため、本発明の歯科材料組成物は、優れた抗菌性を長期間保持することができる。また、人体に毒性のある金属イオンの溶出を防止して安全に使用できる。さらにまた、完全に重合しないモノマーが表面移行するプラスチックに使用しても、モノマーと一緒に表面移行することなく、安全に使用できる。

【0010】

【実施例】以1 本発明の実施例を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための歯科材料組成物を例示するものであって、本発明は歯科材料組成物を下記のものに特定しない。

【0011】【実施例1】下記の工程でアクリルレジン床を成形する。

(1) ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、抗菌剤と過酸化ベンゾイルと顔料とを添加して混合する。抗菌剤には、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用する。このリン酸ジルコニウム銀は、平均粒径が0.5 μ m、比重が3.0g/cm³、かさ比重が0.25である、東亜合成化学工業株式会社の銀置換無機イオン交換体である「ノバロン（登録商標）」を使用する。過酸化ベンゾイルの添加量は0.5重量%とする。顔料はレジン床が所定の色に着色できる量に調整する。

【0012】抗菌剤に使用する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀は、急性毒性試験において、マウスの経口投与試験で、LD₅₀値が、投与最大量である2000mg以上である。また、変異原性試験

において、変異原性は認められなかった。さらに、皮膚一次刺激試験においては、ウサギの皮膚への一次刺激試験において皮膚刺激性が認められなかった。

【0013】(2) ポリマー粉末にモノマー液を添加して混合する。モノマー液は、エチレングリコールジメタクリレートと3重量%と、極微量のヒドロキノンを含む。モノマー液とポリマー粉末の混合比は、ポリマー粉末100gに対して、モノマー液を50ccの割合とする。

【0014】抗菌剤の添加量は、ポリマー粉末に対して2重量%とする。モノマー液とポリマー粉末の混合物を成形型に入れて加圧し、70℃で1時間、さらに100℃で1時間加熱して重合反応させて硬化させる。

【0015】【実施例2】抗菌剤の添加量を、2重量%から1重量%とする以外実施例1と同様にしてアクリルレジン床を製作する。

【0016】【実施例3】抗菌剤の添加量を、2重量%から0.5重量%とする以外実施例1と同様にしてアクリルレジン床を製作する。

【0017】【実施例4】プラスチックに対して2重量%の抗菌剤を添加して、ポリカーボネート製のスルホン床を製作する。抗菌剤には銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀（東亜合成化学工業株式会社製の銀置換無機イオン交換体である「ノバロン」）を使用する。

【0018】【実施例5】抗菌剤の添加量を1重量%とする以外、実施例4と同様にしてポリカーボネート製のスルホン床を製作する。

【0019】【実施例6】抗菌剤の添加量を0.5重量%とする以外、実施例4と同様にしてポリカーボネート製のスルホン床を製作する。

【0020】以上の実施例で製作したアクリルレジン床とポリカーボネート製のスルホン床の抗菌作用は下記のように優れたものであった。抗菌作用の試験は下記の条件で行った。

【0021】実施例1及び2のレジン床と、実施例4及び5のスルホン床において、供与菌を下記の(1)～(7)として、抗菌作用をテストした。ただし、大腸菌に関しては、実施例3のレジン床と、実施例6のスルホン床においても実験した。

- | | |
|------------|----------|
| (1) 緑膿菌 | (表1、表8) |
| (2) 肺炎桿菌 | (表2、表9) |
| (3) プロテウス菌 | (表3、表10) |
| (4) 枯草菌 | (表4、表11) |
| (5) 黄色ブドウ菌 | (表5、表12) |
| (6) 虫歯菌 | (表6、表13) |
| (7) 大腸菌 | (表7、表14) |

この試験は、実施例の各々のサンプルに上記の6種類の菌を与え、それぞれ

① 37℃で1時間振とう培養（表1～表7）

② 37℃で18時間振とう培養を行い(表8～表1 *【0022】

4) 【表1】

37℃のインキュベーター内でコロニーを発生させ、生
菌数をカウントした。

*

【試験した菌……緑膿菌、初期菌数…… 4.6×10^4 個/ml】

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数(個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	4.3×10^4
実施例4: スルホン床	2重量%	1.8×10^5
実施例5: スルホン床	1重量%	3.9×10^5

【0023】

※

【表2】

※

【試験した菌……肺炎桿菌、初期菌数…… 4.2×10^4 個/ml】

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数(個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	4.7×10^4
実施例2: レジン床	1重量%	1.3×10^5
実施例4: スルホン床	2重量%	9.7×10^4
実施例5: スルホン床	1重量%	8.7×10^5

【0024】

【表3】

[試験した菌……プロテウス菌、初期菌数…… 1.8×10^8 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	1.8×10^3
実施例2: レジン床	1重量%	1.9×10^5
実施例4: スルホン床	2重量%	2.6×10^3
実施例5: スルホン床	1重量%	1.5×10^6

[0025]

[表4]

*

*

[試験した菌……枯草菌、初期菌数…… 4.0×10^5 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	1.0×10^6
実施例4: スルホン床	2重量%	7.0×10^3
実施例5: スルホン床	1重量%	1.2×10^4

[0026]

[表5]

※

※

[試験した菌……黄色ブドウ菌、初期菌数…… 2.5×10^6 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	1.0×10^8
実施例2: レジン床	1重量%	1.5×10^8
実施例4: スルホン床	2重量%	5.8×10^4
実施例5: スルホン床	1重量%	7.8×10^4

[0027]

[表6]

[試験した菌……虫歯菌、初期菌数…… 1.9×10^5 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	8.0×10^2
実施例2: レジン床	1重量%	2.3×10^5
実施例4: スルホン床	2重量%	1.8×10^2
実施例5: スルホン床	1重量%	3.0×10^5

[0028]

[表7]

*

*

[試験した菌……大腸菌、初期菌数…… 1.3×10^6 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例3: レジン床	0.5重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0
実施例6: スルホン床	0.5重量%	0

[0029]

[表8]

[試験した菌……緑膿菌、初期菌数…… 1.1×10^8 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	1.1×10^4
実施例4: スルホン床	2重量%	1.3×10^3
実施例5: スルホン床	1重量%	1.8×10^4

[0030]

[表9]

*

*

[試験した菌……肺炎桿菌、初期菌数…… 2.6×10^8 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0

[0031]

[表10]

※

※

[試験した菌……プロテウス菌、初期菌数…… 7.7×10^8 個/ml]

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	1.0×10^3
実施例4: スルホン床	2重量%	7.8×10^3
実施例5: スルホン床	1重量%	3.2×10^4

[0032]

[表11]

【試験した菌……枯草菌、初期菌数…… 8.7×10^5 個/ml】

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0

【0033】

【表12】

*

*

【試験した菌……黄色ブドウ菌、初期菌数…… 4.6×10^6 個/ml】

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0

【0034】

【表13】

※

※

【試験した菌……虫歯菌、初期菌数…… 1.4×10^8 個/ml】

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	1.0×10^3
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	1.0×10^3

【0035】

【表14】

【試験した菌……大腸菌、初期菌数…… 1.3×10^6 個/ml】

床	リン酸ジルコニウム銀	生菌数 (個/ml)
実施例1: レジン床	2重量%	0
実施例2: レジン床	1重量%	0
実施例3: レジン床	0.5重量%	0
実施例4: スルホン床	2重量%	0
実施例5: スルホン床	1重量%	0
実施例6: スルホン床	0.5重量%	0

【0036】これ等の表に示すように、レジン床もスルホン床も、銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を添加すると、菌が極減した。

【0037】さらに、図2～図4は、レジン床とスルホン床の殺菌指数を示すグラフである。図2は、(a)緑膿菌(実線)と、(b)肺炎桿菌(破線)の殺菌指数を示す。図3は、(c)プロテウス菌(実線)と、(d)枯草菌(破線)の殺菌指数を示す。図4は、(e)黄色ブドウ菌(実線)と、(f)虫歯菌(破線)の殺菌指数を示す。

【0038】これ等の図に示すグラフは、銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀の添加量を1重量%にすると極めて優れた抗菌作用を実現することを明示する。

【0039】さらに、表15～表29は、大腸菌と、黄色ブドウ菌と、虫歯菌を、下記の(1)～(5)の物質と共存させたときの抗菌作用を示す表である。ただし、

共存物質の濃度は、0%、0.05%、0.1%、0.2%とした。

【0040】(1) NaCl……………表15～表17

(2) マルトース……………表18～表20

(3) グルコース……………表21～表23

(4) アルブミン(BSA)……………表24～表26

(5) ムチン……………表27～表29

【0041】この試験は前記の表と同じように、実施例の各々のサンプルに、共存物質を加えた上記の3種類の菌を与え、それぞれ37℃で1時間振とう培養を行い、37℃のインキュベーター内でコロニーを発生させ、生菌数をカウントした

【0042】

【表15】

[試験した菌…大腸菌]

NaCl濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		4.9×10^6	1.7×10^7	1.1×10^7	1.2×10^7
Sampleなし		2.6×10^6	7.1×10^6	5.7×10^6	1.1×10^7
床	リン酸ゾルコニウム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	4.7×10^3	4.2×10^3	2.7×10^3	3.0×10^5
	実施例2…1%	3.6×10^6	1.3×10^6	1.8×10^6	2.5×10^6
	比較例……0%	1.6×10^6	1.9×10^6	2.4×10^6	3.9×10^6
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	6.8×10^3	1.2×10^4
	比較例……0%	2.3×10^6	2.0×10^6	2.8×10^6	4.0×10^6

[0043]

[表16]

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

NaCl濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.0×10^5	1.1×10^5	9.8×10^5	1.1×10^5
Sampleなし		9.5×10^4	9.7×10^4	1.4×10^5	5.8×10^5
床	リン酸ゾルコニウム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	7.0×10^2
	実施例2…1%	0	0	4.6×10^4	8.6×10^4
	比較例……0%	7.2×10^4	8.1×10^4	1.1×10^5	1.6×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	8.5×10^4	8.8×10^4	9.5×10^4	1.2×10^5

[0044]

[表17]

[試験した菌…虫歯菌]

NaCl濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生菌数 (個/ml)			
初発菌数		1.5×10^5	1.6×10^5	1.1×10^5	1.8×10^5
Sampleなし		8.9×10^4	2.1×10^5	7.5×10^4	7.7×10^4
床	リン酸ジルコニウム(%)				
レジ ン	実施例1…2%	0	0	0	2.2×10^3
	実施例2…1%	0	0	0	1.5×10^4
	比較例……0%	3.8×10^4	4.7×10^4	4.2×10^4	4.1×10^4
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	4.7×10^4	5.5×10^4	4.3×10^4	6.3×10^4

【0045】銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を2重量%添加したスルホン床は、NaClの濃度に関係なく高い抗菌効果があらわれたが、レジン床においてはNaClの濃度が高くなるにしたがって、

多少は抗菌効果が低下する傾向があらわれた。

【0046】

【表18】

[試験した菌…大腸菌]

マルトース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		9.2×10^3	2.1×10^4	2.1×10^4	2.0×10^4
Sampleなし		4.0×10^3	4.0×10^2	0	0
床	リットルあたり(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	3.9×10^5	1.1×10^6	1.6×10^6	1.9×10^3
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	5.2×10^3	1.8×10^3	7.0×10^2	0

[0047]

[表19]

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

マルトース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		8.4×10^5	1.8×10^5	1.0×10^5	7.5×10^5
Sampleなし		1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4	1.0×10^4
床	リン酸ゲルコニウム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	6.0×10^2	8.5×10^3	2.0×10^4	2.2×10^4
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	4.6×10^3	2.9×10^4	3.0×10^4	3.4×10^4

[0048]

[表20]

[試験した菌…虫歯菌]

マルトース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.3×10^5	1.3×10^5	1.6×10^5	1.0×10^5
Sampleなし		7.0×10^4	2.3×10^4	3.0×10^4	6.6×10^4
床	リン酸ジルコニウム(%)				
レジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.0×10^3	1.4×10^5	2.7×10^4	1.5×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.7×10^5	7.2×10^3	4.3×10^4	9.7×10^4

【0049】銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を2重量%添加した全てのサンプルにおいて高い抗菌効果がみられ、マルトースの影響はほとんどなかった。

【0050】

【表21】

[試験した菌…大腸菌]

グルコース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		4.7×10^4	4.5×10^4	4.8×10^4	4.7×10^4
Sampleなし		9.6×10^4	7.8×10^4	1.7×10^5	1.8×10^5
床	リン酸ノルニウム(%)				
レジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	1.6×10^4	8.5×10^3	9.4×10^3	1.6×10^4
	比較例……0%	8.1×10^4	6.2×10^4	1.5×10^5	1.6×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.8×10^4	2.1×10^4	3.8×10^4	4.0×10^4

[0051]

[表22]

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

グルコース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.3×10^6	1.3×10^6	1.5×10^6	1.4×10^6
Sampleなし		1.1×10^6	1.2×10^6	1.3×10^6	1.1×10^6
床	リン酸ゾルコニウム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.1×10^5	1.1×10^5	1.3×10^5	1.7×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.3×10^6	1.4×10^6	1.3×10^6	1.2×10^6

[0052]

[表23]

[試験した菌…虫菌菌]

グルコース濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.4×10^5	1.6×10^5	1.5×10^5	1.7×10^5
Sampleなし		2.4×10^4	2.9×10^4	2.6×10^4	7.9×10^4
床	リッ酸ゾルニウム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	7.1×10^4	9.2×10^4	9.6×10^4	1.0×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	6.3×10^4	8.5×10^4	6.7×10^4	1.1×10^5

【0053】グルコースにおいてもマルトースとよく似た結果となり、グルコースの殺菌効果にあまり影響がなかった。

【0054】

【表24】

[試験した菌…大腸菌]

アルブミン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.1×10^7	1.2×10^7	1.4×10^7	3.0×10^6
Sampleなし		5.2×10^5	1.8×10^5	1.7×10^4	2.8×10^3
床	リン酸ゲルコニウム(%)				
レジ ン	実施例1…2%	0	2.3×10^3	3.3×10^3	3.5×10^3
	実施例2…1%	1.4×10^3	1.0×10^4	8.3×10^3	2.9×10^3
	比較例……0%	6.2×10^5	9.5×10^4	7.1×10^4	1.8×10^4
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.6×10^4	1.5×10^4	1.3×10^4	4.8×10^3

[0055]

[表25]

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

アルブミン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		3.2×10^6	2.4×10^6	2.1×10^6	2.3×10^6
Sampleなし		2.0×10^6	2.0×10^6	2.0×10^6	2.1×10^6
床	リン酸ゾルコニウム(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	0	0	0
	実施例2…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.6×10^6	9.0×10^2	6.0×10^2	8.0×10^2
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	1.5×10^6	5.0×10^2	4.0×10^2	4.0×10^2

[0056]

[表26]

[試験した菌…虫歯菌]

アルブミン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.5×10^5	1.7×10^5	1.4×10^5	1.5×10^5
Sampleなし		5.7×10^5	7.5×10^5	9.2×10^5	1.0×10^6
床	リン酸ゾルコニウム(%)				
レジ ン	実施例1…2%	0	0	5.0×10^2	8.0×10^2
	実施例2…1%	3.0×10^2	4.0×10^2	9.0×10^2	1.5×10^3
	比較例……0%	6.8×10^3	7.9×10^3	1.0×10^4	1.9×10^4
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	0
	実施例5…1%	0	0	0	0
	比較例……0%	5.2×10^3	6.3×10^3	9.6×10^3	1.2×10^4

レジン床でもスルホン床のサンプルにおいても、あまり
大きな殺菌効果の低下は見られなかった。

【0057】

[試験した菌…大腸菌]

ムチン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.8×10^5	1.1×10^5	1.6×10^5	1.4×10^5
Sampleなし		1.7×10^5	1.5×10^5	1.5×10^5	1.7×10^5
床	リン酸/ルコリム(%)				
レジ ン	実施例1…2%	0	7.2×10^3	8.5×10^3	2.9×10^4
	実施例2…1%	0	1.3×10^4	2.0×10^4	4.0×10^4
	比較例……0%	3.2×10^5	2.8×10^5	3.0×10^5	3.9×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	0	0	1.0×10^3
	実施例5…1%	0	1.1×10^3	1.5×10^3	2.8×10^3
	比較例……0%	3.0×10^4	5.7×10^4	6.8×10^4	9.2×10^4

【0058】

【表28】

[試験した菌…黄色ブドウ菌]

ムチン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		8.1×10^5	8.2×10^5	8.5×10^5	8.0×10^5
Sampleなし		6.3×10^5	7.3×10^5	8.4×10^5	9.4×10^5
床	リソ酸ジメチル(%)				
レ ジ ン	実施例1…2%	0	6.3×10^3	9.6×10^3	1.2×10^4
	実施例2…1%	0	8.5×10^4	9.1×10^4	1.1×10^5
	比較例……0%	8.4×10^2	1.1×10^5	1.8×10^5	2.1×10^5
ス ル ホ ン	実施例4…2%	0	5.0×10^2	1.2×10^3	2.5×10^3
	実施例5…1%	0	1.0×10^3	4.2×10^3	7.6×10^3
	比較例……0%	2.8×10^4	8.5×10^3	2.0×10^4	2.1×10^4

[0059]

[表29]

[試験した菌…虫歯菌]

ムチン濃度		0%	0.05%	0.1%	0.2%
		生 菌 数 (個/ml)			
初 発 菌 数		1.5×10^5	1.7×10^5	1.6×10^5	1.8×10^5
Sampleなし		1.1×10^5	1.4×10^5	1.5×10^5	1.6×10^5
床	リン酸ジルコニウム(%)				
レジン	実施例1…2%	0	0	1.0×10^3	2.8×10^3
	実施例2…1%	0	2.1×10^3	4.5×10^3	6.8×10^3
	比較例……0%	9.5×10^3	1.3×10^4	1.8×10^4	2.6×10^4
スルホン	実施例4…2%	0	0	4.0×10^3	1.8×10^3
	実施例5…1%	0	0	1.6×10^3	2.3×10^3
	比較例……0%	6.3×10^3	8.2×10^3	1.3×10^4	2.2×10^4

レジン床ではムチン濃度が高くなるにしたがって、殺菌効果の低下がみられたが、スルホン床ではそれほど大きな低下はみられなかった。

【0060】以上の実施例は、義歯床の具体例を示すが、本発明は歯科材料組成物を義歯床に特定しない。歯科材料組成物には、たとえば、抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジンインレー、レジン前装鋳造冠、レジンジャケット冠、レジン人工歯等にも利用できる。

【0061】レジンインレーは、例えば、下記のようにしてする。フィラーである72.5重量%のシリカに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、5重量%のトリエチレングリコールジメチルメタクリレートと、微量のハイドロキノンと、残部Bis-GMAとを混合してある仮重合状態のレジンに、抗菌剤として2重量%のリン酸ジルコニウム銀を混合し、これを模型表面に盛り付けて加熱または紫外線を照射して重合、硬化させる。このようにして製作したレジンインレーは、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により人工床と同じように優れた抗菌作用がある。

【0062】レジン前装鋳造冠は、たとえば、下記のようにする。ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレー

トに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、2重量%のリン酸ジルコニウム銀と、少量の顔料とを添加し、ポリメチルメタクリレートを主成分とするモノマーを混和したものを、あらかじめニッケル、パラジウム、金、白金等を鋳造成形した冠の表面に盛りつけ、加熱重合して硬化させる。このようにして製作したレジン前装鋳造冠は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0063】さらに、レジンジャケット冠は下記のように製作する。ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、2重量%のリン酸ジルコニウム銀と、少量の顔料とを添加し、ポリメチルメタクリレートを主成分とするモノマーを混和したものを、模型表面に圧接成形した金属箔の表面に盛りつけ、加熱重合して硬化させる。このようにして製作したレジンジャケット冠は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0064】さらにまた、下記のようにしてハードレジン人工歯を製作する。あらかじめ用意された歯の金型に、フィラーである72.5重量%のシリカに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、5重量%のトリエチレン

グリコールジメチルメタクリレートと、微量のヒドロキノンと、残部 Bis-GMA とを混合してある仮重合状態のレジンに、抗菌剤として2重量%のリン酸ジルコニウム銀を混合し、紫外線で重合して成形する。このようにして製作したハードレジン人工歯は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0065】さらに、下記のようにしてレジン人工歯を製作する。あらかじめ用意された歯の金型に、ポリマー粉末であるポリメチルメタクリレートに、0.5重量%の過酸化ベンゾイルと、2重量%のリン酸ジルコニウム銀と、少量の顔料とを添加し、ポリメチルメタクリレートを主成分とするモノマーを混和して仮重合状態のレジンに入れ、熱で重合して成形する。このようにして製作したレジン人工歯は、抗菌剤として添加されるリン酸ジルコニウム銀により、人工床と同じように優れた抗菌作用を有する。

【0066】さらに本発明の歯科材料組成物は、銀イオンを無機イオン交換体が保持する銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を抗菌剤に使用するが、このリン酸ジルコニウム銀は1000℃まで安定しているので、1000℃以下で焼成して製造するセラミック製の歯科材料にも使用できる。

【0067】

【発明の効果】本発明の歯科材料組成物は、抗菌剤に、

銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀を使用するので、優れた抗菌作用に加えて、銀イオンを無機イオン交換体が強固に保持するので、銀イオンが溶出するのを効果的に防止できる特長がある。ちなみに、従来の歯科材料組成物に含有される銀イオンを含む銀ゼオライトは、550℃にわずか1時間加熱して約20%も抗菌作用が低下するが、本発明の歯科材料組成物は、この条件でほとんど性能が低下しない優れた特性を示す。さらに、歯科材料組成物に添加される銀置換無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウム銀は、約1000℃に加熱しても、抗菌作用が低下しないので、プラスチックを成形する加熱工程で抗菌作用が低下することがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジン床とスルホン床の殺菌指数を示すグラフ

【図2】抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジン床とスルホン床の緑膿菌（実線）と、肺炎桿菌（破線）に対する殺菌指数を示すグラフ

【図3】抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジン床とスルホン床のプロテウス菌（実線）と、枯草菌（破線）に対する殺菌指数を示すグラフ

【図4】抗菌剤としてリン酸ジルコニウム銀を添加したレジン床とスルホン床の黄色ブドウ菌（実線）と、虫歯菌（破線）に対する殺菌指数を示すグラフ

【符号の説明】